

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/010454 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01J 37/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007993

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 538.9 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): IPLAS GMBH [DE/DE]; Langbaugrstrasse 10, 53842 Troisdorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPITZL, Ralf [DE/DE]; Langbaugrstrasse 10, 53842 Troisdorf (DE).

BEHR, Arno [DE/DE]; Hüttemannstrasse 46, 44137 Dortmund (DE). WOLFE, Christian [DE/DE]; Baumstrasse 39, 44147 Dortmund (DE). OBERREUTHER, Thorsten [DE/DE]; Wupperstrasse 10, 44225 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: COHAUZ DAWIDOWICZ HANNIG & PARTNER; Schumannstrasse 97-99, 40237 Düsseldorf (DE).

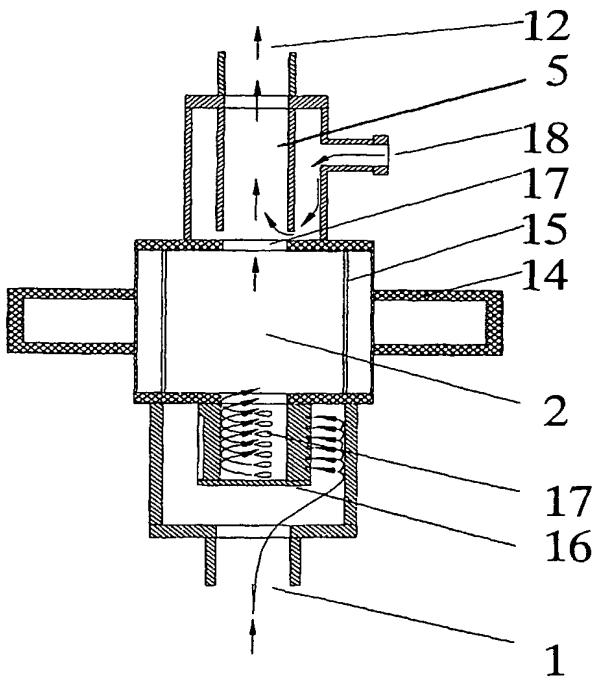
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PLASMA REACTOR FOR CARRYING OUT GAS REACTIONS AND METHOD FOR THE PLASMA-SUPPORTED REACTION OF GASES

(54) Bezeichnung: PLASMAREAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG VON GASREACTIONEN UND VERFAHREN ZUR PLASMAGESTÜTZTEN UMSETZUNG VON GASEN



(57) Abstract: The invention relates to a device for carrying out gas reactions, comprising a plasma reactor with a through-flow of gases, which in particular has a cylindrical plasma chamber, whereby the elements for forming a flow of gases are arranged before and/or in and/or after the plasma reactor in order to form a gas stream within the plasma chamber, whereby at least one, particularly central, zone in the gas flow is formed which is flow-reduced. The invention further relates to a method for carrying out gas reactions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung von Gasreaktionen umfassend einen gasdurchströmten Plasmareaktor mit einer insbesondere zylindrischen Plasmakammer, bei dem strömungsformende Elemente für die Gase vor und/oder in und/oder nach dem Plasmareaktor angeordnet sind um einen Gasstrom in der Plasmakammer derart zu formen, dass sich wenigstens eine strömungsberuhigte, insbesondere zentrale, Zone im Gasstrom ausbildet. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen.



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Plasmareaktor zur Durchführung von Gasreaktionen und Verfahren zur plasmagestützten Umsetzung von Gasen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung von Gasreaktionen mit einem gasdurchströmten, insbesondere großvolumigen Plasmareaktor mit einer, insbesondere zylindrischen, Plasmakammer. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen bei dem ein Strom von Gasen oder vergasbaren Stoffen durch ein insbesondere von Mikrowellen angeregtes Plasma durchgeleitet wird.

Eine Vorrichtung aus einem insbesondere zylindrischen Plasmareaktor, dem Mikrowellen über Koppelstellen zugeleitet werden, kann von Gasen durchströmt werden, wobei durch hohe Anregung der Gase durch das Plasma Gasreaktionen stattfinden können, insbesondere können Stoffsynthesen und Reaktionen der Gasreinigung durchgeführt werden.

Bekannte Vorrichtungen zur Erzeugung eines Mikrowellenplasmas bestehen aus einer Plasmakammer, einem Mikrowellen zuführenden Resonator mit Mikrowellenerzeuger zur Bildung des Plasmas und Koppelstellen, z. B. regelmäßig angeordneten Schlitzen, Antennen o. dgl. in der Metallwand zwischen Resonator und Plasmakammer zur Einkopplung der Mikrowelle in die Plasmakammer.

Bekannte Plasmareaktoren zur Durchführung von Gasreaktionen nutzen thermische Plasmajets welche hohe Leistungen von mehreren 10kW benötigen

und die Prozessgase auf mehrere 1000 oder gar 10000 K erhitzen. Hierbei erfolgt der Leistungseintrag auf kleinen Plasmavolumen von einigen cm³ mit Leistungsdichten von einigen 1000-10000W/cm³.

Nach DE 19 600 223 umfaßt der Resonator als Ring von rechteckigem Querschnitt die Metallwand mit Koppelstellen der zylindrisch-rohrförmigen Plasmakammer.

Anordnungen nach z.B. DE19600223 erzeugen zwar Nichtgleichgewichts bzw. nichtthermische Plasmen in Plasmakammern mit einem Volumen von einigen 1000 cm³ und Leistungsdichten von einigen W/cm³ bei einer Mikrowellenanregungsfrequenz von 2,45GHz, erlauben aber nicht den Durchsatz großer Volumenströme und entsprechende Gasgeschwindigkeiten. Die Effizienz solcher nichtthermische Plasmen d.h. eingesetzte Leistung/Stoffumsatz ist deutlich besser, da nicht soviel Energie zum - in der Regel nutzlosen - Aufheizen des Neutralgases verschwendet wird.

Als Mikrowellenanregungsfrequenz sind insbesondere auch die kommerziell verwendeten 915 MHz bzw. 440 MHz mit entsprechend aufskalierten Plasmaquellen geeignet.

Bekannte und erfindungsgemäß benutzbare Resonatoren können auch eine zylindrische Wand der Plasmakammer mit Koppelstellen ganz oder als Segmente eines Mantels mit gleicher Längsachse umfassen oder innerhalb der zylindrischen Plasmakammer z. B. in deren Achse angeordnet sein. Durch die Geometrie des Resonators und der im wesentlichen rohrförmig-zylindrischen Plasmakammer sowie durch die regelmäßige Anordnung der Koppelstellen zwischen beiden entstehen im Inneren der Plasmakammer bestimmte Wellenbilder mit optimaler Wirksamkeit des Plasmas, d. h. sogenannte Moden. Der Mikrowellenerzeuger kann auch durch chemische, elektromagnetische bzw. Hochfrequenzanregung ergänzt oder ersetzt sein.

Gase in der Plasmakammer werden durch das Plasma angeregt, wobei u. a. Leuchterscheinungen entstehen. Nachteilig ist es bei den bekannten Reaktoren,

dass ein Gasstrom schon bei geringer Strömungsgeschwindigkeit das Plasma stört, es aus der Kammer treibt und das Plasma abreißen lässt, welches damit erlischt. Hohe Gasdurchsatzmengen und hohe Gasströmungsgeschwindigkeiten können mit den bekannten Reaktoren nicht erreicht werden.

Bekannte Gasreaktionen und Gassynthesen können auch im Lichtbogen mit Entladungselektroden erfolgen, wobei die Temperaturen für viele Zwecke zu hoch sind, eine Behinderung des Gasstroms durch die Elektroden erfolgt und der hohe Energieverbrauch nachteilig ist.

Aufgabe der Erfindung ist es ein gut verteiltes, stabiles und insbesondere nicht-thermisches Plasma und somit eine optimale Aktivierung des Gases, insbesondere bei hoher Durchsätze zu erhalten, insbesondere solche mit Mikrowellen angeregte, d.h. elektrodenlose großvolumige Plasmaquellen für hohe Gasgeschwindigkeiten von einigen m/s bis einige 10 m/s nutzbar zu machen und einen stabilen Langzeitbetrieb insbesondere bei Drücken von einigen 100mbar bis einige 10 bar zu gewährleisten.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein gasdurchströmter Plasmareaktor für Gasreaktionen mit strömungsformenden Elementen zur Führung des Gasstroms sowie ein Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen mit hohen Volumenströmen mit dieser Vorrichtung vorgeschlagen.

Als Reaktionsgase kommen insbesondere schwer aktivierbare und damit wenig reaktive Gase z.B. Kohlendioxid, Wasser und auch Stickstoff, Methan und Erdgas in Frage.

Gemäß der Erfindung ist es in der Vorrichtung vorgesehen mittels der strömungsformenden Elementen die Ausbildung wenigstens einer strömungsberuhigten, insbesondere zentralen Zone im Gasstrom zu erzeugen. Innerhalb einer solchen beruhigten Zone kann das Plasma besonders stabil erzeugt werden.

Das Plasma bleibt auch bei hohen gesamten Gasströmungsgeschwindigkeiten stabil, da im stromungsberuhigten Bereich die Geschwindigkeit der Gasströmung herabgesetzt wird, so dass ein Abreissen des Plasmas selbst bei hohen Gasdurchsätzen verhindert wird.

Mittels der gasströmungsformenden Elemente wird insbesondere erreicht, dass es 1.) nur zu einem schwachen Plasma – Reaktorwand (Rezipient, der z.B. aus einem Quarzglas- oder Keramik Rohr ausgeführt ist) Kontakt kommt und zum anderen 2.) ein störungsberuhigter Bereich (in der Regel im Zentrum der Plasmaquelle bzw. des Rezipienten) erzeugt wird.

Punkt 1.) führt zu einer hohen Standzeit der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgrund der geringen thermischen Belastung des Rezipienten und Punkt 2.) zu einem stabilen Leistungseintrag in das Plasma.

Die Erfindung betrifft großvolumige Plasmaquellen, d.h. Plasmaquellen bei denen das Plasmakammervolumen größer ist als das Volumen eines Lamdastückes (eine Wellenlänge) des zuführenden Mikrowellenleiters (i.d.Regel Hohlleiters) bzw./oder Plasmaquellen, deren Länge (in Strömungsrichtung) größer/gleich einer Wellenlänge sind.

Zu dem Plasmakammervolumen wird nicht der Remote-Bereich der Plasmaquelle gezählt, in dem das Plasma durch die Gasströmung ausgetrieben wird, sondern nur der Bereich, in welchem dem Plasma noch Mikrowellenleistung zugeführt wird.

Die Erfindung betrifft insbesondere nicht die bekannten Plasmajet / Plasmastrahlquellen, die kleine Plasmavolumen aufweisen. Ebenso betrifft die Erfindung nicht die bekannten Niederdruckplasmaquellen.

Die Vorrichtung weist erfindungsgemäß eine bevorzugt zylindrisch-rohrförmige gasdurchströmte Plasmakammer als Plasmareaktor mit Koppelstellen zur Zuführung der Mikrowellenleistung ggf. über einen Mikrowellen zuführenden Resonator sowie strömungsformende Elemente für den Gasstrom auf. Der zuführende Resonator kann z.B. als Hohlleiterring oder Koaxialresonator als

Mantel oder Teilmantel die Plasmakammer ganz oder zumindest teilweise umfassen, wobei die Plasmakammer selbst als Resonator Moden ausbilden kann.

Hierbei kann es vorgesehen sein, das Plasma gepulst zu betreiben, z.B. mit Pulsfrequenzen von 1 Hz bis 50 kHz. Das Pulsen kann erzeugt werden durch gepulste Ansteuerung des Mikrowellenerzeugers oder gepulste Einkopplung in den Plasmareaktor, insbesondere den Resonator. Hierdurch kann die Stoffumsetzung verbessert und der Energieeintrag vergrößert werden.

Die Erzeugung eines Plasmas über Mikrowellen hat den Vorteil, ein nichtthermisches Plasma erzeugen zu können, d.h. es handelt sich um ein Plasma, welches einen hohen Energieanteil hinsichtlich der Elektronenanregung aufweist, jedoch geringe thermische Aufheizung zeigt. Dies hat eine höhere Energieeffizienz im Vergleich zu anderen Plasmaerzeugungen, z.B. durch Lichtbogen zur Folge.

Die benötigte Energie liegt etwa einen Faktor 10 bis 100 niedriger als bei der Erzeugung thermischer Plasmen.

An den Stirnflächen des Plasmareaktors können Anschlüsse zur Gaszufuhr und auf der Gegenseite Anschlüsse zum Gasaustritt vorgesehen sein, wobei die strömungsformenden Elemente bzw. Vorrichtungen die Gase verteilen und insbesondere einen rotierenden Gasstrom bewirken, in dessen zentralem Inneren die Rotationsgeschwindigkeit am geringsten ist, so dass sich im Rotationszentrum die strömungsberuhigte Zone ausbildet.

Eine Ausführung der Erfindung betrifft eine Anordnung, bei welchem der in die Plasmakammer zugeführte Gasstrom unmittelbar vor der Kammer mittels strömungsformender Elemente in Rotation versetzt wird.

Eine andere Ausführung sind strömungsförmende Elemente, die den Gastrom unmittelbar nach der Plasmakammer umlenken und dadurch eine Rotation des Gasstroms in der Plasmaquelle bewirken.

Die bevorzugt zylindrisch geformte Plasmakammer und die Anordnung der Koppelstellen sowie insbesondere die Verteilung des Gasstroms mit wenigstens

einer strömungsberuhigten Zone bewirken ein gut verteiltes und stabiles Plasma und somit eine optimale Aktivierung des Gases.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass auch große Plasmen insbesondere bei der Mikrowellenfrequenz 2,45 GHz erzeugt werden können. So kann das Volumen der Plasmakammer bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Litern liegen. Es ergeben sich so Plasmaanregungszonen von ca. 1 bis 2 Litern Volumen, in denen bevorzugt eine Gasstromberuhigung erzeugt wird.

Eine bevorzugter Weise zur Achse des Reaktors symmetrische Anordnung der strömungsformenden Elemente kann ausgenutzt werden, um besonders effektiv eine Strömungsberuhigung zu erzeugen, insbesondere durch die genannte bevorzugte Rotation des Gasstroms. Die Verteilung und bevorzugte Rotation der Gase in der ganzen Plasmakammer des Reaktors und Reaktionsrohrs durch die strömungsformenden Elemente ermöglichen hohen Stoff- bzw. Gasdurchsatz und eine hohe Umsetzung der zur Reaktion zu bringenden Stoffe.

Die Zuführung der Mikrowellenleistung über die Koppelstellen erfolgt bevorzugt über zuführende Ring- oder Koaxialresonatoren, welche die Plasmakammer als Mantel bzw. Teilmantel umfassen können.

Als strömungsformende Elemente eignen sich u. a. Prallbleche, Düsen, Blenden, Gitter, Kegel, Prallkörper, Wirbelrohre, Zyklone, Turbinen oder Lochblenden, jeweils als Alternative oder auch in Kombination miteinander.

Bevorzugt ist es vorgesehen, dass die strömungsformenden Elemente einstellbar angeordnet sind, um so im Bedarfsfall den Gasstrom zu verstellen und beispielsweise den Gasstrom mehr oder weniger zu beruhigen.

Insbesondere einstellbare Ringblenden oder Ringdüsen in symmetrischer Anordnung zum zugeführten Gasstrom und der Achse und/oder tangential zuführende, ringförmig angeordnete Düsen ermöglichen die Rotation im Reaktor und Reaktionsrohr bzw. Nachreaktionsrohr. Solche strömungsformenden Elemente

sind am Gaseintritt und am Gasaustritt des Reaktors und am Beginn des Reaktionsrohrs besonders wirksam.

Die strömungsformenden Elemente ermöglichen eine geordnete z. B. rotierende Gasführung und unerwartet hohe Gasgeschwindigkeit, d.h. hohe Durchsatzmengen, ohne daß das Plasma vollständig aus dem Reaktor getrieben wird, da die strömungsberuhigte Zone für ein stabiles Plasma Sorge trägt.

Die Anregung der Gase durch das Plasma kann im Reaktor erfolgen, während die weitere Reaktion der Gase erst im Reaktionsrohr erfolgt. Ein Teil des Gases oder eine von mehreren Reaktionskomponenten oder Inertgase können daher bevorzugt am Austritt des Reaktors dem Gasstrom zugeführt werden. Ebenso sind Hilfsstoffe am Gaseintritt oder im Reaktionsrohr zuführbar.

Die Vorrichtung mit den strömungsformenden Elementen macht es möglich, die Gase im Bereich des Atmosphärendrucks bei 0,1 bis 10 bar, besonders bei 0,3 bis 1,5 bar Druck zu handhaben. In z.B. 2,45 GHz-Reaktoren mit z.B. 100 mm Durchmesser werden Gasströme von 0,1 m³/h bis 300 m³/h, insbesondere von z.B. 10 bis 100 m³/h erreicht. Hierbei werden Gasgeschwindigkeiten von 1 bis 15 m/sec erreicht. Reaktoren bis 1000 mm Durchmesser ergeben wesentlich größere Durchsatzmengen von bis zu einigen 1000 m³/h.

Soweit ein Reaktionsrohr anschließt, hat dies bevorzugt die gleiche Achsrichtung, kann aber einen anderen Durchmesser haben.

Durch das Plasma werden die Gase so stark aktiviert, daß eine Kühlung der Gase von Vorteil oder notwendig sein kann. Dazu können Kühlelemente wie Kammern oder Kühlmantel in der Wandung des Reaktionsrohrs und ggf. am Gaseintritt und Gasaustritt des Reaktors dienen.

Wirksame Kühlung kann insbesondere auch durch Gase als gekühlter Gasstrom oder als Zufuhr von kalten Gasen wie z.B. Argon oder bei Synthesen von Teilen der Reaktionspartner am Beginn oder in das Reaktionsrohr erfolgen. Durch gezielte Abkühlung ist eine selektive Produktbildung möglich. Kalte Gase werden

bevorzugt mit Ringdüsen, Schlitzspalten oder tangential wirkenden Injektionsrohren zugeführt, wobei diese zugleich als strömungsformende Elemente wirken können. Durch diese Kühlelemente und die Zugabe von ggf. kalten Gasen sind für die jeweils durchgeführte Reaktion bzw. Umsetzung die Temperaturbereiche mit höchsten Umsatzgraden und Ausbeuten einstellbar. Bevorzugte Temperaturbereiche sind von 100 bis 1000 Grad Celsius. Es können Umsatzgrade von bis zu 100% und Ausbeuten im Bereich von 10% bis 100% erreicht.

Im Reaktor kann ein für die Mikrowellen durchlässiger Rezipient aus z.B. Quarzglas, Keramik o. dgl. parallel zur Zylinderwand angeordnet sein. Die Wand des Rezipienten kann sich in das Reaktionsrohr fortsetzen oder das Reaktionsrohr bilden.

In das Reaktionsrohr können, besonders in Achsrichtung von hinten Messgeräte oder Rohre zur Probenentnahme und/oder eine verschiebbare Zufuhr weiterer Gase oder Kühlmittel hineinragen (siehe Fig.1). Im Reaktionsrohr können Katalysatoren aller Art zur Beschleunigung der jeweiligen Reaktionen eingesetzt werden, insbesondere auf Böden, bevorzugt in einem verschiebbaren Korb angeordnet sein oder als Granulate, Netze, o.ä.

Das Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen durch plasmagestützte Umsetzung kann insbesondere mit der beschriebenen Vorrichtung erfolgen. Die strömungsformenden Elemente bewirken eine Verteilung des Gases, die zu einer Beruhigung im Gasstrom führt, wobei besonders in den strömungsberuhigten Zones des Gasstromes das Plasma stabil brennen kann. Insbesondere ist eine Rotation des Gasstroms bevorzugt, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit und die Durchsatzmenge sowie die Vollständigkeit der Umsetzung ganz wesentlich gesteigert werden kann. Durch Kühlung der Vorrichtung und durch die Zufuhr gekühlter Ausgangsstoffe, kalter Gase oder Hilfsstoffe steigt die Durchsatzmenge und in Abhängigkeit von der durchgeführten Reaktion der Umsatzgrad.

Im Plasmareaktor erfolgt die Aktivierung bzw. Anregung der Reaktionskomponenten. Eine Aktivierung der oberhalb der Plasmaquelle zugeführten Gase erfolgt im Eintritt in das Reaktionsrohr, soweit dorthin das Plasma mit dem Gasstrom ausgetragen wird, was immer dann möglich ist, wenn im Reaktor das Plasma stabil aufrecht erhalten bleibt. Die eigentliche Umsetzung erfolgt überwiegend im Reaktionsrohr.

Häufig ist es zweckmäßig, durch den Plasmareaktor nur einen Teil der Gase, oder nur eine von mehreren Reaktionskomponenten zu leiten und weitere Komponenten, Hilfgase oder sogar flüssige Stoffe wie z.B. Wasser am Beginn des Reaktionsrohrs einzuleiten. Besonders durch Zufuhr kalter Gase aller Art erst im Reaktionsrohr sowie durch Kühlung des Reaktionsrohrs wird die Temperatur der Reaktion gesteuert, die durchgesetzte Menge und der Umsatzgrad gesteigert.

Katalysatoren mit Eignung für die jeweils durchgeführte Reaktion können in bekannter Art und Form z.B. auf Trägern aufgebracht, im Reaktionsrohr auf Böden angeordnet oder vorteilhaft in einem verschiebbaren Katalysatorkorb benutzt werden. Empfindliche Katalysatoren können im hinteren Teil des Reaktionsrohrs z.B. direkt von kalten Gasen oder Hilfsgasen angeströmt werden. Fein verteilte Stäube, folglich auch fein verteilte Katalysatoren, Suspensionen oder katalytisch wirkende Gase können direkt durch den Plasmareaktor geführt werden.

Der Druck kann mit stationären oder gepulsten Plasmen in der Vorrichtung bei z.B. 0,1 bis 10 bar besonders im Bereich des Normaldrucks liegen. Gasgeschwindigkeiten von z. B. 0,1 bis 10 m/s bei z.B. 100 mm Rohrdurchmesser, d. h. bei sehr geringem Durchmesser und kleiner Apparatur, sind möglich. Gasvolumenströme von 1 bis 300 m³/h werden erreicht. Bei Rohrdurchmessern von 300 bis 1000 mm sind entsprechend hohe Durchsatzmengen von 100 bis einigen 1000 m³ möglich.

Die Temperaturen der jeweiligen Gasreaktionen liegen durch die starke Plasmaanregung niedriger als bei entsprechenden Reaktionen bei Durchführung z.B. im Lichtbogen bzw. durch thermische Anregung. Es werden daher vorliegend

insbesondere sogenannte nichtthermische Plasmen in einem Temperaturbereich von bevorzugt 200 bis 2000 Grad Celsius erzeugt. Das Material der Vorrichtung, u.a. Edelstahl oder Quarzglas, wird daher wenig belastet, erleidet keine Materialschäden oder Korrosion und hat eine lange Lebensdauer. Auch die Katalysatoren haben lange Standzeiten.

Die Reinigung von Abgasen bzw. Restgasen z.B. industrieller Prozesse und auch Stoffsynthesen sind aus Gasen oder vergasbaren Flüssigkeiten in der Gasphase durchführbar, insbesondere aus schwer aktivierbaren Gasen wie CO₂, N₂, SF₆, CF₄, C₂F₆ oder H₂O. Gas- oder dampfförmige Schadstoffe können mittels eines geeigneten Reduktions oder Oxidationsmittels in einem Abgasstrom vernichtet werden.

Häufig können hohe Ausbeuten und Umsatzgrade von bis zu 100% erreicht werden.

Zur Produktion von Synthesegas können Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen. Ebenso kann die Produktion von Synthesegas aus flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid bei Neutralgastemperaturen unter 1000°C mit und ohne Einsatz von Katalysatoren erfolgen.

Zur Herstellung von Wasserstoff kann z.B. Erdgas mittels Argon- oder Wasserstoffplasmen umgesetzt werden.

Beispiele für Stoffsynthesen aus Gasen sind die Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff im mol-Verhältnis 1:3 sowie Pyrolysereaktionen, z. B. die Zersetzung von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und feinteiligem, hochaktiven Ruß, der zahlreiche Verwendungen u. a. als Toner für Kopiergeräte hat. Eine wichtige Reaktion ist die Herstellung von Synthesegas, d.h. von CO und H₂ aus Methan oder niederen Kohlenwasserstoffen. Dabei sind Abweichungen von 20% von den theoretischen mol-Mengen möglich. Die Umsetzung von trockenem Wasserdampf mit Methan verläuft im mol-Verhältnis 1:1 und liefert theoretisch 3 mol H₂ je mol CO und wird daher überwiegend zur

Herstellung von Wasserstoff genutzt. Die Umsetzung von CO₂ mit Kohlenwasserstoffen, berechnet als Methan, liefert gleiche mol-Mengen CO und H₂ und dient zur Herstellung nachfolgender Produkte aus Synthesegas. Ein Überschuß von Methan bzw. die Zufügung oder Rückführung von Wasserstoff vermindert Nebenreaktionen und lässt Umsätze bis sogar 98% bei sehr hoher Selektivität erreichen. Wasserstoff oder zurückgeführtes Synthesegas kann z.B. über die Ringdüse 11 nach Fig. 1 zugegeben werden.

Der Einsatz von Katalysatoren ist im Reaktionsrohr möglich. Dies gilt insbesondere für heterogene Katalysatoren auf geeigneten Trägern, wie z.B. Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid. Als Katalysatoren sind zudem auch beschichtete Monolithen sowie Zeolithe mit und ohne Dotierung geeignet.

Als aktive Komponenten des Katalysators kommen z.B. sämtliche metallischen Oxide z.B. Eisen-, Kupfer-, Zink- oder Nickeloxid sowie gemischte Oxide mehrerer Metalle in Frage. Neben den Oxiden sind auch Reinmetalle verwendbar. Dies sind z.B. Palladium, Platin, Rhodium sowie Kupfer, Eisen, Kobalt, Titan, Nickel sowie Zink.

Die Katalysatoreinbringung im Reaktionsrohr erfolgt dabei vorzugsweise auf verschiebbaren Böden.

Hochwertige langkettige und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe können durch den Einsatz gasförmiger Olefine durch Zuführung mit und ohne Reaktion mit Kohlendioxid mit und ohne Katalysatoren entstehen.

Mögliche Reaktionen mit Katalysatoren sind die Bildung längerkettiger Kohlenwasserstoffe mit und ohne Sauerstoffeinbau ähnlich der Fischer-Tropsch-Synthese, aromatische Moleküle, die Ammoniaksynthese sowie die Ausbeutesteigerung nebst Rußvermeidung bei der Synthesegasproduktion. Das Verfahren eignet sich somit zur Produktion von Ammoniak oder Hydrazin aus Gemischen von Wasserstoff und Stickstoff mit und ohne Einsatz von Katalysatoren.

Die Abgasreinigung bewirkt die vollständige Oxidation vielfältiger Abgase von unerwünschten, schädlichen oder giftigen Bestandteilen wie Kohlenmonoxid, Dioxin, Furanen, FCKW, FKW, CKW und weiteren Kohlenstoffverbindungen. Die Vorrichtung erlaubt durch die Gaszuleitungen die Zufuhr von z.B. Luft oder Sauerstoff bzw. von reduzierenden Gasen wie Ammoniak, Wasserstoff bzw. deren Mischungen mit einem Abgas. Durch Wahl geeigneter Temperaturen, durch Wahl geeigneter Zusatzstoffe sowie wirksamer Katalysatoren können somit auch schwer bzw. häufig unvollständig umsetzbare Abgase gereinigt werden.

Beispiele für umsetzbare Abgase sind Reste aus der Gewinnung und Verarbeitung von Erdöl und Erdgas, aus chemischen Umsetzungen, soweit Reste der Ausgangsstoffe bzw. Produkte eine Wiedergewinnung nicht lohnen bzw. eine Reinigung durch Oxidation bzw. Reduktion ohne weitere Umsetzung vor Abführung nach Außen erforderlich ist.

In der Zeichnung der Figuren 1 bis 4 ist im Schnitt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung von Gasreaktionen durch Plasmabehandlung dargestellt. In der Zeichnung sind zum Teil der bekannte zuführende Resonator sowie die Koppelelemente in der Wand des Plasmareaktors fortgelassen.

Fig. 1 zeigt diese Vorrichtung, worin von unten durch die Stirnfläche der Plasmakammer mittels des als strömungsformendes Element ausgebildeten Gaseintritts 1 ein z.B. rotierender Gasstrom der Ausgangsstoffe eingeführt, im Plasmareaktor bzw. in der Plasmakammer 2 verteilt und durch das Reaktionsrohr 5 mit gleicher Achse wie der Reaktor weitergeführt, zur vollständigen Reaktion gebracht und schließlich am Gasaustritt 12 abgeführt wird.

Ringförmig ausgebildete Kühlkammern 10 und gekühlte Ringe 3 sind am Gaseintritt in den Reaktor und am Gasauslass aus dem Reaktor bzw. Eintritt in das Reaktionsrohr angeordnet. Zuleitungen für weitere Gase bzw. Hilfsstoffe sind als ringförmige Düsen 11 am Auslass des Reaktors und als verschiebbares achsiales Rohr 6 mit Gaseinführung entgegen dem Gasstrom angeordnet. Durch den Kühlkopf 8 ist ein Meßgerät 13 und eine verschiebbare Probenentnahme 9 geführt.

Soweit das Reaktionsrohr 5 aus Glas, Quarz o. dgl. besteht, kann es durch ein Schutzrohr 4 aus Metall umfaßt werden. Der verschiebbar angeordnete Katalysatorkorb 7 enthält einen gekörnten oder auf einen Träger aufgebrachten Katalysator, welcher die jeweils durchgeföhrte Gasreaktion beschleunigt.

Fig. 2 zeigt im Schnitt eine Vorrichtung zur Gasbehandlung mit Plasmakammer 2, den Plasma zuführenden ringförmigen Plasmaresonator 14 und den Rezipient 15 aus Quarz. Die vom Gaseintritt 1 kommenden Gase werden von dem strömungsformenden Element 16 in Art einer Wirbelkammer durch in Reihen angeordnete Bohrungen 17 tangential zur Achse in durch Pfeile angedeuteter Rotation mit hoher Geschwindigkeit durch die Plasmakammer 2 zur Lochblende 17 in das Reaktionsrohr 5 zur Nachreaktion geföhrt. Durch den Rohrstutzen 18 wird weiteres Gas oder eine Reaktionskomponente in einen das Reaktionsrohr 5 umfassenden Mantelraum und durch den Ringspalt 19 in das Reaktionsrohr 5 in Richtung des Gasaustritts 12 geföhrt.

Fig. 3 zeigt im Schnitt eine Vorrichtung zur Plasmabehandlung mit schematisch angedeuteter Plasmakammer 2 und als Reaktionsrohr weiterführenden Rezipienten 15 aus Quarzglas. Als strömungsformendes Element im Gaseintritt 1 verteilt Kegel 20 den durch Pfeile angedeuteten Gasstrom und führt durch die Plasmakammer zum nicht gezeigten Gasaustritt. Hinter dem Kegel ergibt sich ein zentraler strömungsberuhigter Bereich

Fig. 4 zeigt im Schnitt eine Vorrichtung wie Fig. 3 mit einem verschiebbaren Ringspalt 21 am Gaseintritt 1 und eine zum Reaktionsrohr föhrende Lochblende 22. Das Reaktionsrohr und die Plasmakammer besitzen eine durchgehende Wandung 15. Suspensionen und Feinteilige Granulate können mit den Gasen durch den Plasmareaktor 2 und das Reaktionsrohr geföhrt und am Austritt abgeschieden werden.

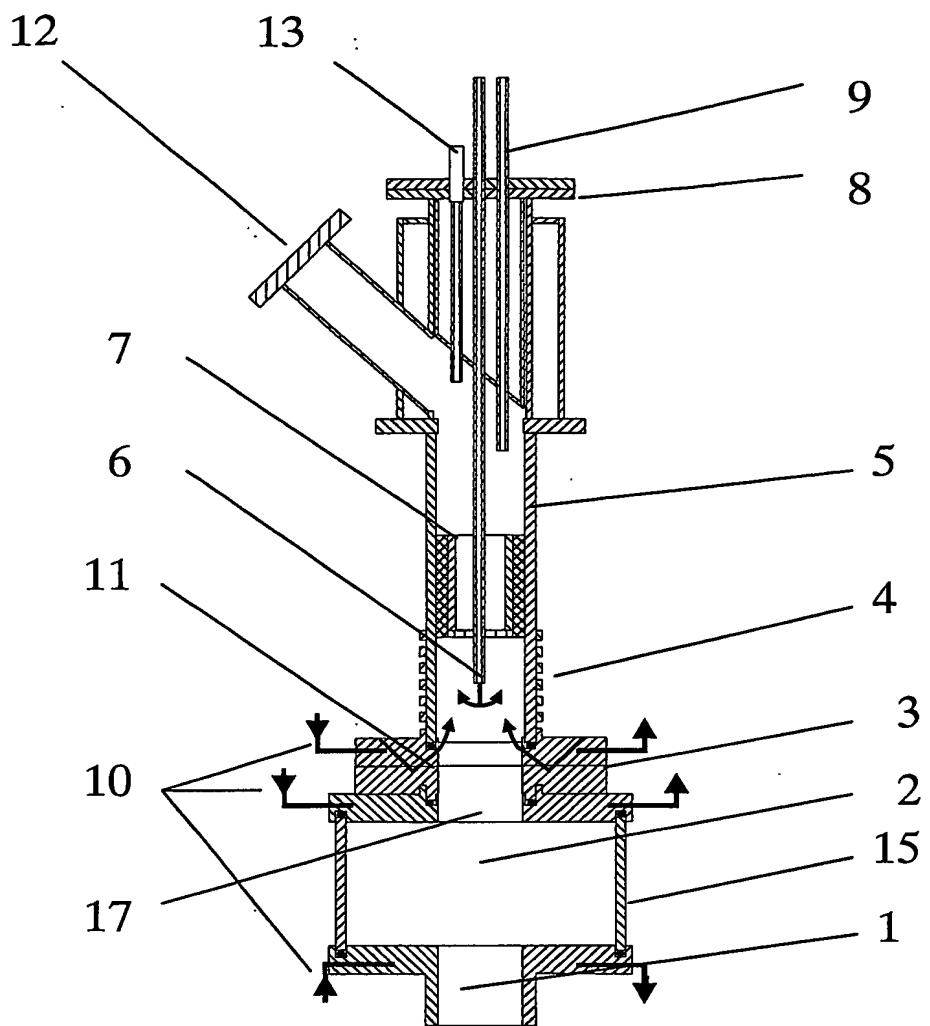
Fig. 5 zeigt Beispiele möglicher Reaktionen.

Patentansprüche

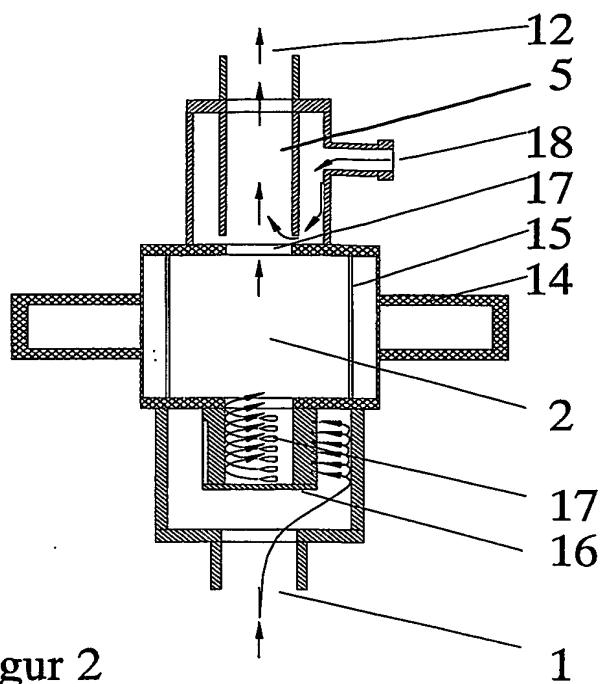
1. Vorrichtung zur Durchführung von Gasreaktionen umfassend einen gasdurchströmten Plasmareaktor mit einer insbesondere zylindrischen Plasmakammer, **dadurch gekennzeichnet, daß** daß strömungsformende Elemente für die Gase vor und/oder in und/oder nach dem Plasmareaktor angeordnet sind um einen Gasstrom in der Plasmakammer derart zu formen, dass sich wenigstens eine strömungsberuhigte, insbesondere zentrale, Zone im Gasstrom ausbildet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die im Gasstrom angeordneten strömungsformenden Elemente als Kegel, Tropfen, Ringspalte, Blenden, Gitter, Prallkörper, Wirbelrohre, Zyklone oder Turbinen ausgebildet sind.
3. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die strömungsformenden Elemente einstellbar angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Gaszuführungen tangential in Richtung einer Rotation der Gase angeordnet sind.
5. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Reaktionsrohr axial hinter dem Reaktor angeordnet ist.
6. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Kühlkammern am Eingang und/oder Ausgang des Reaktors und/oder in und/oder an der Wand des Reaktionsrohrs angeordnet sind.

7. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Einleitungselemente, insbesondere Düsen, Spalte oder Rohre, zur Einleitung von Kühlmedien, insbesonderem kalter Gase, flüssige Stoffe oder Teilen der Ausgangsstoffe vorgesehen sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einleitungselemente strömungsformende Elemente bilden.
9. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Reaktionsrohr Katalysatoren insbesondere verschiebbar angeordnet sind, insbesondere heterogene Katalysatoren auf Böden, in einem Korb oder als Monolith.
10. Verfahren zur Durchführung von Gasreaktionen unter Durchleitung eines Stroms von Gasen oder vergasbaren Stoffen durch ein von Mikrowellen angeregtes insbesondere Nichtgleichgewichts-Plasma in einer Plasmakammer eines Plasmareaktors zur Umsetzung der Bestandteile, insbesondere in einer Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** mittels strömungsgförmender Elemente wenigstens eine strömungsberuhigte Zone im Gasstrom ausgebildet wird zur Erzeugung eines stabilen Plasmas innerhalb einer solchen Zone.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** durch die strömungsformenden Elemente eine Rotation des Gasstromes erreicht wird.
12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Wärme mittels eines im Reaktionsrohr integrierten Wärmetauschers rückgewonnen wird, insbesondere unter Verwendung einer schwarzen Austauschfläche zur Nutzung der Strahlungsenergie.

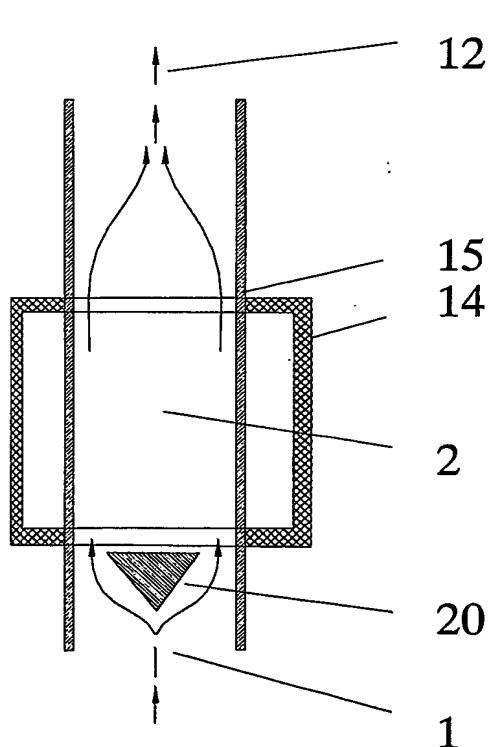
13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gase oder Aerosole, insbesondere Wasserstoff zur Temperatursteuerung eingedüst wird, insbesondere in der Reaktions- bzw. Rekombinationszone und insbesondere zur effizienteren Aktivierung hinter dem Plasma mittels der Zuführungen (3).
14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Plasma gepulst betrieben wird, insbesondere durch gepulste Ansteuerung des Mikrowellenerzeugers und/oder gepulste Einkopplung der Mikrowellen in den Resonator, insbesondere bei Puls-Frequenzen von 1 Hz bis 50 kHz.



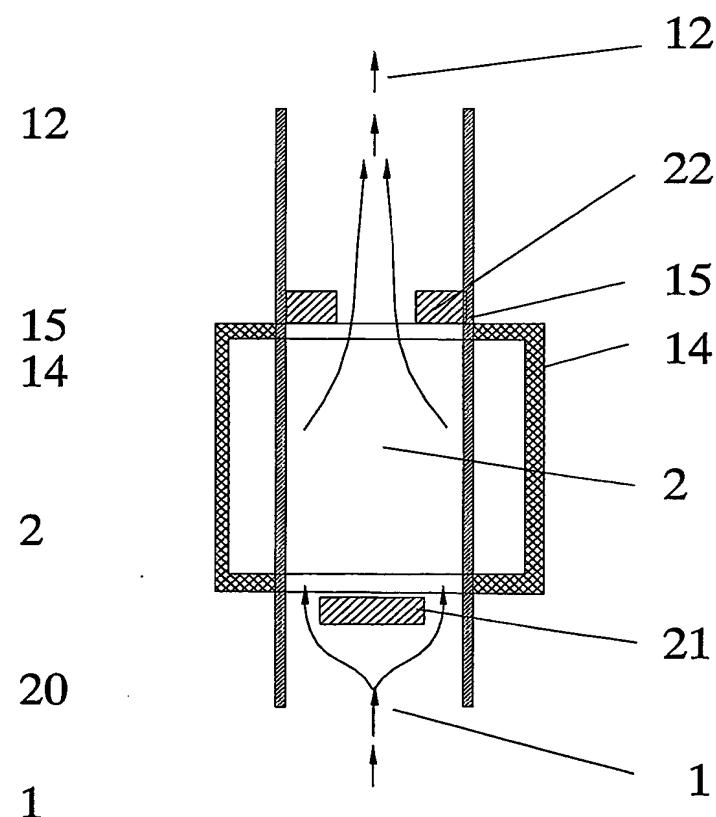
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

Figur 5:

Synthesegasproduktion ohne Wasserstoffzugabe				
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$			Ar/ $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 68/18/13\%$	
$P = 4500 \text{ W}$		$V = 40 \text{ l/min}$		
Umsatz			Ausbeute	
CO_2	CH_4	H_2	CO	H_2
0.91	0.99	-	0.83	0.93

Synthesegasproduktion mit Wasserstoffzugabe				
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$			Ar/ $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2 = 70/15/11/4\%$	
$P = 5000 \text{ W}$		$V = 40 \text{ l/min}$		
Umsatz			Ausbeute	
CO_2	CH_4	H_2	CO	H_2
0.95	0.99	0.10	0.96	0.95

Acetylenproduktion				
$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$			Ar/ $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 73/21/6\%$	
$P = 3500 \text{ W}$		$V = 38.5 \text{ l/min}$		
Umsatz			Ausbeute	
CO_2	C_2H_4	H_2	CO	C_2H_2
0.21	0.55	-	0.17	0.07

Benzolproduktion an Kupferkatalysatoren				
$2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4 \text{ H}_2\text{O}$			Ar/ $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2 = 66/19/9/6\%$	
$P = 4500 \text{ W}$		$V = 42.5 \text{ l/min}$		
Umsatz			Ausbeute	
CO_2	C_2H_4	H_2	CO	C_6H_6
0.37	0.23	0.65	0.25	0.02

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07993

A. Klassifizierung des Anmeldungsanstandes
IPK 7 H01J37/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01J C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/19965 A (KALYANARAMAN RAJA ; MATERIALS MODIFICATION INC (US); SETHURAM KRUPASHA) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Seite 5, Zeile 14 – Seite 8, Zeile 30; Abbildungen -----	1, 4-6, 10-12, 14
X	US 6 357 386 B1 (KELLER SILVANO) 19. März 2002 (2002-03-19) Spalte 2, Zeile 47 – Zeile 59; Abbildungen -----	1, 2, 10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0122, Nr. 07 (E-621), 14. Juni 1988 (1988-06-14) & JP 63 004615 A (HITACHI TOKYO ELECTRON CO LTD; others: 01), 9. Januar 1988 (1988-01-09) Zusammenfassung -----	1, 10
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Februar 2004

02/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schaub, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07993

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGENNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 768 702 A (APPLIED MATERIALS INC) 16. April 1997 (1997-04-16) Zusammenfassung; Abbildungen -----	1, 10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

✓ Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07993

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9819965	A	14-05-1998	EP	0946414 A1		06-10-1999
			JP	2001504753 T		10-04-2001
			WO	9819965 A1		14-05-1998
			US	2002112794 A1		22-08-2002
			US	6409851 B1		25-06-2002
			US	2003172772 A1		18-09-2003
US 6357386	B1	19-03-2002	EP	1013791 A1		28-06-2000
			JP	2000239822 A		05-09-2000
			SG	85147 A1		19-12-2001
JP 63004615	A	09-01-1988	KEINE			
EP 0768702	A	16-04-1997	US	5746875 A		05-05-1998
			EP	0768702 A1		16-04-1997
			JP	9186140 A		15-07-1997